

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000133259
PUBLICATION DATE : 12-05-00

APPLICATION DATE : 29-10-98
APPLICATION NUMBER : 10326115

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NISHIO KOJI;

INT.CL. : H01M 4/32 H01M 4/52 H01M 10/30

TITLE : SEALED ALKALINE STORAGE BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed alkaline storage battery that or is excellent in charging/discharging cycle characteristics, and no leakage of electrolyte and is high in reliability.

SOLUTION: The material of positive electrodes is a mixture of a manganese- solid solution nickel oxyhydroxide and metal and/or metal compound. The mixture is made through a process of dipping for oxidation treatment a manganese-solid solution α -nickel hydroxide and at least one type of metal and/or compounds thereof selected from aluminum metal, cobalt metal, yttrium metal, ytterbium metal and erbium metal, into a processing solution comprising an aqueous sodium hydroxide solution or an aqueous potassium hydroxide solution with an oxidizer additive.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133259

(P2000-133259A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

5 H 0 2 8

4/52

4/52

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の致 8 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-326115

(22) 出願日

平成10年10月29日 (1998. 10. 29)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095762

弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型アルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】 マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルと、金属アルミニウム、金属コバルト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物とを、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液に酸化剤を添加してなる処理液に浸漬して酸化処理することにより作製した、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルと、前記金属及び／又は金属化合物との混合物が正極材料として使用されている。

【効果】 充放電サイクル特性が良く、しかも電解液が漏出しにくい、信頼性の高い密閉型アルカリ蓄電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルと、金属アルミニウム、金属コバルト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物とからなる混合物を正極材料とし、電池缶内に正極活物質及び負極活物質が総量で電池缶内容積に対して75体積%以上充填された密閉型アルカリ蓄電池であって、前記混合物が、マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルと、前記金属及び／又は前記金属化合物とを、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液に酸化剤を添加してなる処理液に浸漬して酸化処理することにより作製されたものであることを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池。

【請求項2】前記マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数が3.4以上である請求項1記載の密閉型アルカリ蓄電池。

【請求項3】前記マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する前記金属及び／又は前記金属化合物の比率が、金属として、0.1～5重量%である請求項1記載の密閉型アルカリ蓄電池。

【請求項4】マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルと、金属アルミニウム、金属コバルト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物とからなる混合物からなる密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法であって、マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルと、前記金属及び／又は前記金属化合物とを、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液に酸化剤を添加してなる処理液に浸漬して酸化処理することを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法。

【請求項5】前記マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルとして、マンガン、ニッケルとマンガンの総量に基づいて、5～50重量%固溶した α 型水酸化ニッケルを使用する請求項4記載の密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法。

【請求項6】前記マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルとして、マンガンの外に、アルミニウム、ビスマス、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム、ガドリニウム及びジルコニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を固溶した α 型水酸化ニッケルを使用する請求項4記載の密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法。

【請求項7】前記水酸化ナトリウム水溶液又は前記水酸化カリウム水溶液として、アルカリ濃度15重量%以上の水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液を使用する請求項4記載の密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法。

【請求項8】前記処理液を30℃以上に保持して酸化

処理する請求項4記載の密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルと、金属アルミニウム、金属コバルト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物とからなる混合物を正極材料とし、電池缶内に正極活物質及び負極活物質が総量で電池缶内容積に対して75体積%以上充填された放電スタートの密閉型アルカリ蓄電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性が良く、しかも電池内圧が上昇しにくいために電解液が漏出しにくい、信頼性の高い密閉型アルカリ蓄電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。ここに、放電スタートの電池とは、充電することなく初回の放電を行うことができる電池のことである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、密閉型アルカリ蓄電池の正極活物質として、二酸化マンガンを提案されており（特公昭45-3570号公報参照）、またニッケル・亜鉛一次電池の正極活物質として、酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物が提案されている（特公昭49-114741号公報参照）。しかしながら、二酸化マンガンは充放電サイクルにおける可逆性が悪く、充電により放電前の二酸化マンガンに戻らないので、充放電サイクルにおける放電容量の減少が著しい。また、二酸化マンガンは、その酸素過電圧が低いために、充電時に正極側で水の電気分解が起こり酸素ガスが発生して電池内圧が上昇し、それに伴い電池外装部材の接合部の密着性が低下して、電解液が外部に漏出しやすい。

【0003】一方、酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物は、これを蓄電池に用いると、その酸素過電圧が低いために、二酸化マンガンを使用した場合と同様に、電池内圧が上昇しやすく漏液が起こりやすい。

【0004】このように、いずれの正極活物質も、密閉型アルカリ蓄電池用の正極活物質としては問題があった。かかる充電時の電池内圧の上昇及びそれに伴う漏液は、活物質の充填量が多い密閉型アルカリ蓄電池において、特に問題となる。

【0005】したがって、本発明は、充放電サイクル特性が良く、しかも電解液が漏出しにくい、高活物質充填密度の密閉型アルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る密閉型アルカリ蓄電池（本発明電池）は、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルと、金属アルミニウム、金属コバル

ト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物とからなる混合物を正極材料とし、電池缶内に正極活物質及び負極活物質が総量で電池缶内容積に対して75体積%以上充填された密閉型アルカリ蓄電池であって、前記混合物が、マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルと、前記金属及び／又は前記金属化合物とを、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液に酸化剤を添加してなる処理液に浸漬して酸化処理することにより作製されたものである。

【0007】マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルとしては、 γ 型オキシ水酸化ニッケルを多く含むニッケルの平均価数が3.4以上のものが好ましい。ニッケルの平均価数が3.4未満のものは、結晶構造が不安定で、酸素過電圧が低い β 型オキシ水酸化ニッケルを多く含むからである。なお、満充電後充電し続けても、水の電気分解により酸素が発生するだけであり、ニッケルの平均価数が3.8を越えることはない。

【0008】正極活物質としての、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する、添加剤としての、金属アルミニウム、金属コバルト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物の比率（但し、金属化合物は金属換算での比率）は、0.1～5重量%が好ましい。この比率が0.1重量%未満の場合は酸素過電圧を十分に高めることができない。一方、この比率が5重量%を超えた場合は、オキシ水酸化ニッケルの充填量の減少を招き、放電容量が減少する。

【0009】本発明に係る密閉型アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法（本発明方法）は、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルと、金属アルミニウム、金属コバルト、金属イットリウム、金属イッテルビウム、金属エルビウム及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種の金属及び／又は金属化合物とからなる混合物からなる密閉型アルカリ蓄電池用正極材料の製造方法であって、マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルと、前記金属及び／又は前記金属化合物とを、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液に酸化剤を添加してなる処理液に浸漬して酸化処理する方法である。

【0010】マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルとしては、下式で定義されるマンガン固溶率が5～50重量%の α 型水酸化ニッケルを使用することが好ましい。マンガン固溶率が5重量%未満の場合は、充放電を繰り返すと、 α 型水酸化ニッケルが酸素過電圧の低い β 型水酸化ニッケルに変化し、このため充電時に酸素過電圧の低い β 型オキシ水酸化ニッケルが生成して電池内圧が上昇し、漏液が発生する。一方、マンガン固溶率が50重量%を越えた場合は、オキシ水酸化ニッケルの充填量の減少を招き、放電容量が減少する。

【0011】マンガン固溶率（重量%）＝ $\{（マンガン量）／（ニッケル量＋マンガン量）\} \times 100$

【0012】マンガンを固溶した α 型水酸化ニッケルとしては、マンガン以外に、アルミニウム、ビスマス、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム、ガドリニウム及びジルコニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を固溶した α 型水酸化ニッケルが、酸素過電圧が高く、好ましい。これらの元素の好適な固溶率

$\{（固溶元素量）／（ニッケル量＋固溶元素量）\} \times 100$ は、総量で0.5～5重量%である。

【0013】アルミニウム化合物、コバルト化合物、イットリウム化合物、イッテルビウム化合物及びエルビウム化合物としては、酸化物、水酸化物、フッ化物、炭酸塩が挙げられる。酸化物としては、 Al_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 が、水酸化物としては、 $Al(OH)_3$ 、 $Co(OH)_2$ 、 $CoOOH$ 、 $Y(OH)_3$ 、 $Yb(OH)_3$ 、 $Er(OH)_3$ が、フッ化物としては、 AlF_3 、 CoF_2 、 YF_3 、 YbF_3 、 ErF_3 が、炭酸塩としては、 $Er_2(CO_3)_3$ が、それぞれ例示される。アルミニウム、コバルト、イットリウム、イッテルビウム及びエルビウム及びこれらの化合物は、酸化処理時に一部が活物質粒子の内部に拡散して、活物質粒子の酸素過電圧を効果的に高める。

【0014】酸化処理に使用する酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム（ $NaClO$ ）、過硫酸ナトリウム（ $Na_2S_2O_8$ ）及び過酸化水素（ H_2O_2 ）が例示される。

【0015】酸化処理に使用する処理液（水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液）としては、アルカリ濃度が15重量%以上のものが好ましい。アルカリ濃度が15重量%未満の処理液を使用した場合は、 α 型水酸化ニッケルの酸化が十分に進行せず、酸素過電圧の低い β 型オキシ水酸化ニッケルが生成するからである。また、処理液の温度は30℃以上が好ましい。30℃未満の場合は、酸化反応が進行しにくく、酸素過電圧の低い β 型オキシ水酸化ニッケルが生成するからである。

【0016】本発明の適用対象が、電池缶内容積に対する活物質充填量が75体積%以上である密閉型アルカリ蓄電池に限定されるのは、本発明が、電池内圧が上昇しやすい、活物質充填量の多い密閉型アルカリ蓄電池に適用した場合に、特に有意義だからである。本発明を適用することが可能な密閉型アルカリ蓄電池としては、ニッケル・亜鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池が例示される。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変

更して実施することが可能なものである。

【0018】(実施例1)

〔正極の作製〕硫酸マンガン40.4g及び硫酸ニッケル154.8gを水に溶かした水溶液を5000ml調製し、この水溶液に、10重量%アンモニア水と10重量%水酸化ナトリウム水溶液の体積比1:1の混合水溶液を滴下して、pHを9.5±0.3に調整した。pHが低下した時点で混合水溶液を適宜滴下してpHを一定に保持しながら1時間攪拌混合して、反応を終了させた。反応終了後、ろ過し、水洗し、80°Cで乾燥して、Mnを20重量%固溶した α 型水酸化ニッケルを作製した。

【0019】次いで、30重量%水酸化ナトリウム水溶液500mlと10重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1500mlとの50°Cに保持した混液に、上記のMnを20重量%固溶した α 型水酸化ニッケル100gと三酸化二エルビウム(Er_2O_3)3.4gとを、攪拌しながら投入し、1時間攪拌混合して酸化処理した後、沈殿物をろ過し、水洗し、80°Cで乾燥して、Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルを作製した。このMnを固溶したオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数を酸化還元滴定で測定したところ、3.6であった。また、Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する三酸化二エルビウムのエルビウム元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0020】次いで、上記のMnを固溶したオキシ水酸化ニッケル(正極活物質)100重量部と、黒鉛粉末(導電剤)10重量部と、30重量%水酸化カリウム水溶液10重量部とを、らいかい機で30分間混合し、加圧成型して、外径1.3cm、内径0.85cm、高さ1.15cmの円筒中空体状の成型体を作製した。なお、電池の作製においては、この円筒中空体状の正極を3個直列に接合して、全体として1個の円筒中空体状をなす正極として使用した。

【0021】〔負極の作製〕亜鉛粉末(負極活物質)65重量部と、酸化亜鉛(ZnO)を飽和量含む40重量%水酸化カリウム水溶液34重量部と、ゲル化剤としてのアクリル酸樹脂(日本純薬社製、商品コード「ジェンロンPW150」)1重量部とを混合して、ゲル状の負極を作製した。

【0022】〔電池の作製〕上記の正極及び負極を用いて、通称「インサイドアウト型」と呼ばれる構造のAAサイズの密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池(本発明電池)A1を作製した。ここに、「インサイドアウト型」とは、円筒中空体状の正極の中空部に、円筒フィルム状のセパレータを介して、ゲル状の負極が充填された構造をいい、電池缶側が正極側、電池蓋側が負極側となる。なお、電池容量が正極容量により規制されるようにするために、正極と負極との電気化学的容量を1:1.2とした(以下の電池も全てこれと同じ容量比にした)。ま

た、負極活物質及び正極活物質の電池缶内への総充填量を、電池缶内容積に対して80体積%とした(以下の電池も全てこれと同じ充填率にした)。

【0023】図1は、作製した密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池A1を模式的に示す断面図である。図示の密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池A1は、有底円筒状の正極缶(正極外部端子)1、負極蓋(負極外部端子)2、絶縁パッキング3、真鍮製の負極集電棒4、円筒中空状の正極(ニッケル極)5、ビニロンを主材とする円筒フィルム状のセパレータ6、ゲル状の負極(亜鉛極)7などからなる。

【0024】正極缶1には、円筒中空体の外周面を正極缶1の円筒部の内周面に当接させて正極5が収納されており、該円筒中空体の内周面には、外周面を当接させてセパレータ6が圧接されており、セパレータ6の内側には、ゲル状の負極7が充填されている。負極7の円形断面の中央部には、正極缶1と負極蓋2とを電気的に絶縁する絶縁パッキング3により一端を支持された負極集電棒4が挿入されている。正極缶1の開口部は、負極蓋2により閉蓋されている。電池の封口は、正極缶1の開口部に絶縁パッキング3をはめこみ、その上に負極蓋2を載置した後、正極缶1の開口端を内側にかしめることによりなされている。

【0025】(実施例2)正極の作製において、三酸化二エルビウム3.4gに代えて、三酸化二アルミニウム(Al_2O_3)5.6gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池(本発明電池)A2を作製した。Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する三酸化二アルミニウムのアルミニウム元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0026】(実施例3)正極の作製において、三酸化二エルビウム3.4gに代えて、酸化コバルト(CoO)3.8gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池A3を作製した。Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する酸化コバルトのコバルト元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0027】(実施例4)正極の作製において、三酸化二エルビウム3.4gに代えて、三酸化二イットリウム(Y_2O_3)3.0gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池(本発明電池)A4を作製した。Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する三酸化二イットリウムのイットリウム元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0028】(実施例5)正極の作製において、三酸化二エルビウム3.4gに代えて、三酸化二イットリウム(Yb_2O_3)3.4gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池(本発明

電池) A5を作製した。Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する三酸化二イッテルビウムのイッテルビウム元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0029】(実施例6) 正極の作製において、三酸化二エルビウム3.4gに代えて、三酸化二エルビウム1.7g及び三酸化二イッテルビウム1.7gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池(本発明電池) A6を作製した。Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する三酸化二エルビウム及び三酸化二イッテルビウムのエルビウム原子及びイッテルビウム元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0030】(比較例1) 正極の作製において、三酸化二エルビウムを処理液に添加せずに酸化処理したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池Wを作製した。

【0031】(比較例2) 正極の作製においては、三酸化二エルビウムを処理液に添加せずに酸化処理を行い、電池の作製において、三酸化二エルビウム3.4重量部を、Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケル100重量部、黒鉛粉末(帯電剤)10重量部、及び、30重量%水酸化カリウム水溶液10重量部と混合したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池Xを作製した。Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対する三酸化二エルビウムのエルビウム元素換算での比率を、発光定量分析により求めたところ、3重量%であった。

【0032】(比較例3) 二酸化マンガン粉末100gと、黒鉛粉末15gと、ポリエチレン樹脂5gとを混合し、これに7モル/リットル濃度の水酸化カリウム水溶液20mlを混合し、加圧成型して、円筒中空体状の正

極を作製した。この正極を使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型アルカリ蓄電池Yを作製した。

【0033】(比較例4) 2モル/リットル濃度の硝酸水溶液500mlと、10重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1500mlとを、14モル/リットル濃度の水酸化カリウム水溶液2000mlに滴下して1時間混合した。次いで、生成せる沈殿物をろ過し、水洗し、90℃で乾燥して、正極活物質としての酸化ニッケル粉末を作製した。

【0034】上記酸化ニッケル粉末50gと、二酸化マンガン粉末30gと、黒鉛15gと粉末、ポリエチレン樹脂5gとを混合し、これに7モル/リットル濃度の水酸化カリウム水溶液20mlを混合し、加圧成型して、円筒中空体状の正極を作製した。この正極を使用したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型アルカリ蓄電池Zを作製した。

【0035】〔各電池の種々の充放電サイクルにおける放電容量及び漏液電池数〕各電池10個について、100mAで電池電圧が1Vになるまで放電した後、100mAで電池電圧が1.95Vに達するまで(但し、比較例2では1.65Vに達するまで)、充電を行う工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行って、各電池の5サイクル目、10サイクル目、25サイクル目及び50サイクル目における放電容量及び漏液電池数を調べた。結果を表1及び表2に示す。表1及び表2中の各充放電サイクルにおける放電容量は、電池A1の1サイクル目の放電容量を100とした指数であり、且つ電解液が漏出しなかった電池の放電容量の平均値である。また、表1及び表2中の漏液数の割合の欄に示した分数の分子が電解液が漏出した漏液電池の個数を表す。

【0036】

【表1】

電池	添加剤	充放電サイクル	放電容量	漏液数の割合
A1	Er_2O_3	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	100	0/10
A2	Al_2O_3	5	99	0/10
		10	99	0/10
		25	98	0/10
		50	97	0/10
A3	CoO	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	99	0/10
		50	98	0/10
A4	Y_2O_3	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	99	0/10
A5	Yb_2O_3	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	99	0/10
A6	$\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	100	0/10

【0037】

【表2】

電池	添加剤	充放電サイクル	放電容量	漏液数の割合
W	無添加	5	99	0/10
		10	97	0/10
		25	95	1/10
		50	90	3/10
X	Er_2O_3	5	99	0/10
		10	97	0/10
		25	95	1/10
		50	90	3/10
Y	無添加	5	70	2/10
		10	65	3/10
		25	60	7/10
		50	55	9/10
Z	無添加	5	80	1/10
		10	75	3/10
		25	70	6/10
		50	65	8/10

【0038】表1及び表2より、本発明電池A1～A6は、比較電池W、X、Y、Zに比べて、充放電サイクル特性及び耐漏液性に優れていることが分かる。電池Wの耐漏液性が悪いのは、正極活物質にアルミニウム等の添加剤が添加されていないために、充放電サイクルの経過に伴い、 γ 型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造が β 型オ

キシ水酸化ニッケルに変化し、酸素過電圧が低下するからである。電池A1と電池Xの比較から、 α 型水酸化ニッケルの酸化処理は、三酸化ニエルビニウム等の添加剤を添加した状態で行う必要があることが分かる。添加剤を添加した状態で酸化処理を行わなければ、正極活物質粒子の内部に添加剤が拡散しないために、酸素過電圧を

効果的に高めることができないためと考えられる。電池Yの放電容量が小さいのは、二酸化マンガンの結晶構造が充放電サイクルの経過に伴い崩壊したからであり、電池Yの耐漏液性が良くないのは、正極活物質として使用した二酸化マンガンの酸素過電圧が低いからである。電池Zの耐漏液性が良くないのは、正極活物質として使用した酸化ニッケル及び二酸化マンガンの酸素過電圧が低いからである。

【0039】〈マンガンの固溶率と、充放電サイクル特性及び耐漏液性の関係〉正極の作製において、硫酸マンガンを40.4gに代えて、硫酸マンガンを3.8g、7.6g、15.1g、45.3g、75.5g又は90.6gを使用してMnを固溶した α 型水酸化ニッケルを作製

したこと以外は実施例1と同様にして、密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池B1～B6を作製した。各Mnを固溶した α 型水酸化ニッケルのマンガンの固溶率は、順に2.5重量%、5重量%、10重量%、30重量%、50重量%、60重量%である。次いで、各電池の5サイクル目、10サイクル目、25サイクル目及び50サイクル目における放電容量及び漏液電池数を先と同様の方法で調べた。結果を表3に示す。表3には、電池A1の結果も表1より転記して示してある。表3中の放電容量は電池A1の1サイクル目の放電容量を100とした指数である。

【0040】

【表3】

電池	マンガンの固溶率 (重量%)	充放電サイ クル	放電容量	漏液数の 割合
B1	2.5	5	100	0/10
		10	96	2/10
		25	93	5/10
		50	89	7/10
B2	5	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	99	0/10
		50	98	1/10
B3	10	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	99	0/10
A1	20	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	100	0/10
B4	30	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	100	0/10
B5	50	5	96	0/10
		10	96	0/10
		25	96	0/10
		50	96	0/10
B6	60	5	84	0/10
		10	84	0/10
		25	84	0/10
		50	84	0/10

【0041】表3に示すように、マンガンの固溶率が5～50重量%の電池B2、B3、B4、B5及びA1は、充放電サイクル特性が良く、しかも50サイクル目においても漏液がない。マンガンの固溶率が2.5重量%の電池B1の耐漏液性が良くないのは、マンガンの固溶率が低いために、充放電サイクルの経過に伴い、Mnを固溶した水酸化ニッケルの結晶構造が酸素過電圧が高い α 型から酸素過電圧が低い β 型に変化したからである。一方、マンガンの固溶率が60重量%である電池B6の各サイクルにおける放電容量が小さいのは、オキシ水酸化ニッケルの充填量が少なくなったからである。

【0042】〈Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに

対する、三酸化ニエルビウム、金属エルビウム、水酸化エルビウム、フッ化エルビウム又は炭酸エルビウムの比率と充放電サイクル特性及び耐漏液性の関係〉正極の作製において、三酸化ニエルビウム3.4gに代えて、三酸化ニエルビウム0.056g、三酸化ニエルビウム0.11g、三酸化ニエルビウム1.1g、三酸化ニエルビウム5.7g、三酸化ニエルビウム8.0g、金属エルビウム3.0g、水酸化エルビウム3.9g、フッ化エルビウム4.0g又は炭酸エルビウム6.2gを添加剤として使用して酸化処理したこと以外は実施例1と同様にして密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池C1～C9を作製した。酸化処理により得た、マンガンを固溶したオキ

シ水酸化ニッケルと、金属エルビウム及びエルビウム化合物との混合物について、Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対するエルビウムの比率を、発光定量分析により求めたところ、順に、0.05重量%、0.10重量%、1重量%、5重量%、7重量%、3重量%、3重量%、3重量%、3重量%であった。次いで、各電池の5サイクル目、10サイクル目、25サイクル目及び5

0サイクル目における放電容量及び漏液電池数を先と同様の方法で調べた。結果を表4及び表5に示す。表4には、電池A1の結果も表1より転記して示してある。表4及び表5中の放電容量は電池A1の1サイクル目の放電容量を100とした指数である。

【0043】

【表4】

電池	添加剤の種類及び添加量	充放電サイクル	放電容量	漏液数の割合
C1	Er ₂ O ₃ エルビウム元素 換算で0.05 重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	98	2/10
		50	96	4/10
C2	Er ₂ O ₃ エルビウム元素 換算で0.10 重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	99	1/10
C3	Er ₂ O ₃ エルビウム元素 換算で1重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	99	0/10
A1	Er ₂ O ₃ エルビウム元素 換算で3重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	100	0/10
C4	Er ₂ O ₃ エルビウム元素 換算で5重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	99	0/10
		50	99	0/10
C5	Er ₂ O ₃ エルビウム元素 換算で7重量%	5	85	0/10
		10	85	0/10
		25	85	0/10
		50	85	0/10

【0044】

【表5】

電池	添加剤の種類及び添加量	充放電サイクル	放電容量	漏液数の割合
C6	金属エルビウム 3重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	99	0/10
		50	99	0/10
C7	Er(OH) ₃ エルビウム元素 換算で3重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	100	0/10
		50	100	0/10
C8	ErF ₃ エルビウム元素 換算で3重量%	5	100	0/10
		10	100	0/10
		25	99	0/10
		50	99	1/10
C9	Er ₂ (CO ₃) ₃ エルビウム元素 換算で3重量%	5	87	0/10
		10	86	0/10
		25	86	1/10
		50	84	3/10

【0045】表4及び表5に示すように、Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケルに対するエルビウムの比率が0.1～5重量%の電池C2、C3、A1、C4、C6、C7、C8は、同比率が上記範囲を外れる電池C

1、C9に比べて、充放電サイクル特性が良く、しかも耐漏液性に優れている。アルミニウム、コバルト、イットリウム及びイッテルビウムについても、上記の比率が概ね好ましいことを確認した。

【0046】〈Mnを固溶したオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数と充放電サイクル特性及び耐漏液性の関係〉正極の作製において、30重量%水酸化ナトリウム水溶液500mlと10重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1500mlとの混液に代えて、10重量%、15重量%若しくは40重量%水酸化ナトリウム水溶液500ml又は40重量%水酸化カリウム水溶液500mlと、10重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1500mlとの混液を、処理液に用いて酸化処理したこと以外は実施例1と同様にして、電池D1～D4を作製した。酸化処理により得たMnを固溶したオキシ水酸化

ニッケル中のニッケルの平均価数は、順に3.3、3.4、3.8及び3.8であった。次いで、各電池の5サイクル目、10サイクル目、25サイクル目及び50サイクル目における放電容量及び漏液電池数を先と同様の方法で調べた。結果を表6に示す。表6には、電池A1の結果も表1より転記して示してある。表6中の放電容量は電池A1の1サイクル目の放電容量を100とした指数である。

【0047】

【表6】

電池	処理液に使用したアルカリ	ニッケルの平均価数	充放電サイクル	放電容量	漏液数の割合
D1	10重量%水酸化ナトリウム水溶液	3.3	5	89	0/10
			10	87	2/10
			25	84	5/10
			50	83	7/10
D2	15重量%水酸化ナトリウム水溶液	3.4	5	100	0/10
			10	100	0/10
			25	100	0/10
			50	100	0/10
A1	30重量%水酸化ナトリウム水溶液	3.6	5	100	0/10
			10	100	0/10
			25	100	0/10
			50	100	0/10
D3	40重量%水酸化ナトリウム水溶液	3.8	5	100	0/10
			10	100	0/10
			25	100	0/10
			50	100	0/10
D4	40重量%水酸化カリウム水溶液	3.8	5	100	0/10
			10	100	0/10
			25	100	0/10
			50	100	0/10

【0048】表6に示すように、ニッケルの平均価数が3.4以上の電池D2、D3、D4、A1は、ニッケルの平均価数が3.3の電池D1に比べて、充放電サイクル特性が良く、しかも耐漏液性に優れている。この結果から、正極活物質として使用するMnを固溶したオキシ水酸化ニッケルとしては、ニッケルの平均価数が3.4以上のものを使用することが好ましいことが分かる。また、ニッケルの平均価数が3.4以上のMnを固溶したオキシ水酸化ニッケルを得るためには、アルカリ濃度が15重量%以上の処理液を使用する必要があることも分かる。

【0049】〈酸化処理に使用する処理液の温度と充放電サイクル特性及び耐漏液性の関係〉正極の作製において、30重量%水酸化ナトリウム水溶液500mlと10重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1500mlとの

混液の保持温度を、50℃に代えて、25℃、30℃、75℃又は90℃にして酸化処理したこと以外は実施例1と同様にして電池E1～E4を作製した。酸化処理により得たMnを固溶したオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数は、順に3.3、3.4、3.7及び3.8であった。次いで、各電池の5サイクル目、10サイクル目、25サイクル目及び50サイクル目における放電容量及び漏液電池数を先と同様の方法で調べた。結果を表7に示す。表7には、電池A1の結果も表1より転記して示してある。表7中の放電容量は電池A1の1サイクル目の放電容量を100とした指数である。

【0050】

【表7】

電池	処理液の温度 (°C)	ニッケルの 平均価数	充放電サイ クル	放電容量	漏液数の 割合
E 1	25	3.3	5 10 25 50	88 87 86 84	0/10 0/10 1/10 4/10
E 2	30	3.4	5 10 25 50	100 100 100 99	0/10 0/10 0/10 0/10
A 1	50	3.7	5 10 25 50	100 100 100 100	0/10 0/10 0/10 0/10
E 3	70	3.7	5 10 25 50	100 100 100 100	0/10 0/10 0/10 0/10
E 4	90	3.8	5 10 25 50	99 99 99 99	0/10 0/10 0/10 0/10

【0051】表7に示すように、30°C以上の処理液を使用して酸化処理を行った電池E2、E3、E4、A1は、20°Cの処理液を使用して酸化処理を行った電池E1に比べて、充放電サイクル特性が良く、しかも耐漏液性に優れている。この結果から、酸化処理には、30°C以上の処理液を使用することが好ましいことが分かる。電池E1の特性が良くないのは、酸化処理時の反応温度が低いために、酸化反応が抑制され、酸素過電圧の低いβ型オキシ水酸化ニッケルが生成したからである。

【0052】上記実施例では、マンガンを固溶したオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として使用したが、マンガンに加えて、さらにアルミニウム、ビスマス、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム、ガドリニウム、ジルコニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を固溶したオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として使用した場合においても同様に、充放電サイクル特性及び耐漏液性に優れた密閉型アルカリ蓄電池が得られる

ことを確認した。

【0053】

【発明の効果】充放電サイクル特性が良く、しかも電池内圧の上昇に因り電解液が漏出しにくい、信頼性の高い密閉型アルカリ蓄電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

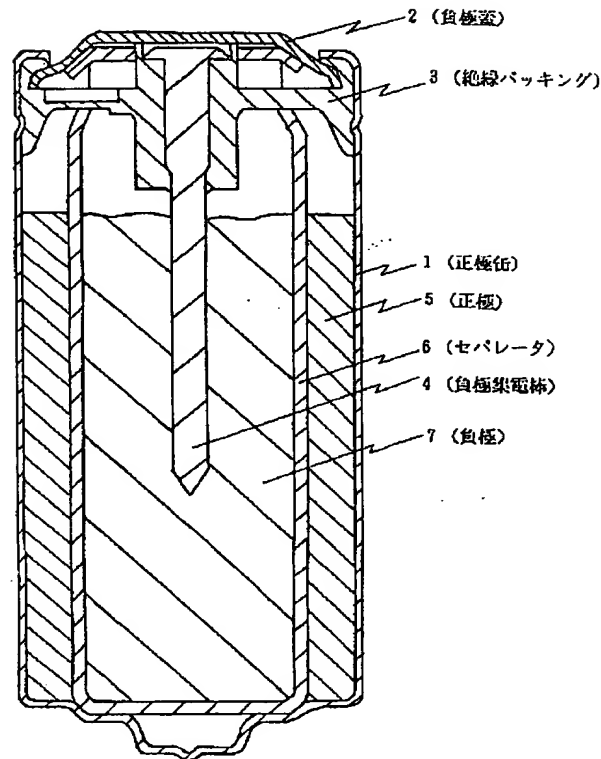
【図1】実施例で作製した密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池の断面図である。

【符号の説明】

- A1 密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池
- 1 正極缶
- 2 負極蓋
- 3 絶縁バッキング
- 4 負極集電棒
- 5 正極（ニッケル極）
- 6 セパレータ
- 7 負極（亜鉛極）

【図1】

A1 (密閉型ニッケル・亜鉛蓄電池)



フロントページの続き

(72)発明者 木本 衛
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 伊藤 靖彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
Fターム(参考) 5H028 AA01 BB03 BB06 BB10 EE01
EE05 HH00 HH01 HH08

THIS PAGE BLANK (USPTO)